

# ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

Publication number: JP2003257664

Publication date: 2003-09-12

Inventor: JINNO HIROSHI; NAKANO SHINGO; NAKAI MASAYA

Applicant: SANYO ELECTRIC CO

Classification:

- international: H05B33/14; H05B33/22; H05B33/14; H05B33/22;  
(IPC1-7): H05B33/14; H05B33/22

- european:

Application number: JP20020059537 20020305

Priority number(s): JP20020059537 20020305

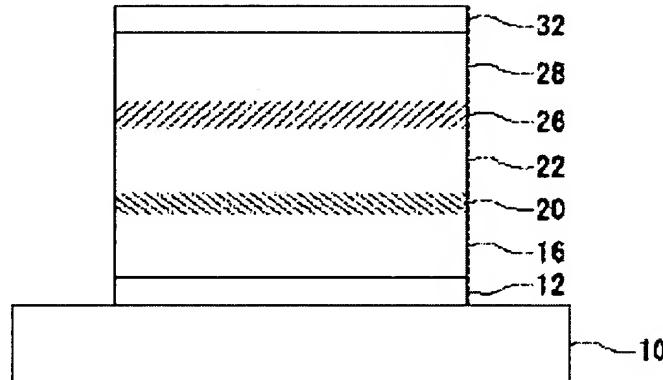
[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2003257664

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescence element capable of precluding its deterioration caused by the interface generated between a hole transport layer and light emitting layer and between it and an electron transport layer when the EL element is to be formed.

**SOLUTION:** A glass base board 10 is furnished thereon with a hole injection electrode 12, hole transport layer 16, a first mixing layer 20, light emitting layer 22, second mixing layer 26 and an electron transport layer 28 one over another in the sequence as named. Near the boundary to the hole transport layer 16, the first mixing layer 20 shows the same composition as the hole transport layer 16, and the composition varies gradually nearer the light emitting layer 22 as approaching the light emitting layer 22. The second mixing layer 26 exhibits a similar tendency.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-257664

(P2003-257664A)

(43)公開日 平成15年9月12日(2003.9.12)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 05 B 33/14  
33/22

識別記号

F I

H 05 B 33/14  
33/22

テマコト<sup>®</sup>(参考)

A 3 K 0 0 7  
B  
D

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願2002-59537(P2002-59537)

(22)出願日

平成14年3月5日(2002.3.5)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 神野 浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 中野 真吾

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74)代理人 100105924

弁理士 森下 賢樹

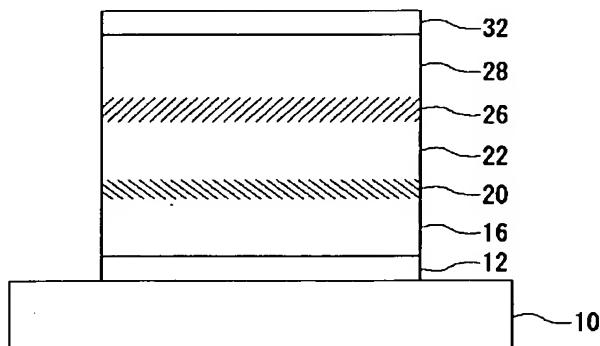
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】 有機EL素子を形成する際に、ホール輸送層と発光層の間、および発光層と電子輸送層との間に生じた界面が有機EL素子の劣化を促す。

【解決手段】 ガラス基板10上に、ホール注入電極12、ホール輸送層16、第一混合層20、発光層22、第二混合層26、および電子輸送層28がこの順で積層されている。第一混合層20において、ホール輸送層16との境界付近ではホール輸送層16と同等の組成を示し、発光層22に近づくに従い発光層22の組成へ漸次変化する。第二混合層26においても、同様の傾向が見られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 キャリア輸送層と、発光層と、前記キャリア輸送層と発光層の間に形成された混合層とを備え、前記混合層の組成が、前記キャリア輸送層側から前記発光層側へ移るに従ってキャリア輸送層の組成から発光層の組成へ漸次的に変化していることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記混合層の厚さが、20nm以上であることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記混合層は、混合層の深さ方向の距離をD、混合層中の前記発光層に含まれる物質の濃度をYとしたとき、前記濃度Yの常用対数 $\log_{10} Y$ が前記距離Dに比例する領域を有することを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記キャリア輸送層は電子輸送層であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記キャリア輸送層はホール輸送層であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複数の有機エレクトロルミネッセンス素子を備える有機エレクトロルミネッセンス表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機エレクトロルミネッセンス表示装置（以下、単に「有機EL表示装置」とも言う）は、現在広く普及している液晶表示装置に代わる表示装置として期待されており、実用化開発が進んでいる。特に薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor：TFT）をスイッチング素子として備えるアクティブマトリックス型有機EL表示装置は次世代平面表示装置の主役として考えられている。

【0003】図1は、一画素がそれぞれ赤、緑、および青色を発光する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、単に「有機EL素子」ともいう）を備える有機EL表示装置の、上記3色の画素領域の平面図の概略を示している。左から順に、赤色の発光層を備える赤色画素Rpix、緑色の発光層を備える緑色画素Gpix、および青色の発光層を備える青色画素Bpixが設けられている。

【0004】一画素はゲート信号線51とドレイン信号線52とに囲まれた領域に形成されている。両信号線の左上の交点付近にはスイッチング素子である第1TFT130が、また中央付近には有機EL素子を駆動する第2TFTが形成される。また、ホール注入電極12が形成される領域に有機EL素子が島状に形成される。

【0005】一般に、有機EL表示装置が備える有機E

L素子は、電子注入電極およびホール注入電極からそれぞれ電子とホールとを発光層に注入し、それらが発光層とホール輸送層との界面や、界面付近の発光層内部で再結合し、有機分子を励起状態にし、この有機分子が励起状態から基底状態に戻るととき蛍光を発光する。

【0006】また、有機EL素子を形成する際に、発光層に用いる材料を選択することにより適当な色を発光する発光素子が得られる。また、そのような発光素子を適当に選択することでカラー表示装置が実現できる。図2は、図1に示した有機EL表示装置の一画素の代表的な断面構造を模式的に示している。ガラス基板10上に、ホール注入電極12、ホール輸送層16、発光層22、電子輸送層28、および電子注入電極32が積層されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、有機EL素子は一般に経時変化による劣化が液晶などの光学素子と比べ頗著である。この原因の一つは、電子輸送層や発光層が水分子や酸素分子などの不純物に対して影響されやすいことにある。つまり、電子輸送層や発光層を形成する有機物質が酸化したりバルクの結晶が発生したりすることで、電子やホールの移動の障壁となり、結果として有機EL素子が劣化し所望の発光特性を示さなくなる。

【0008】本発明は、こうした認識にもとづきなされたものであり、その目的は有機EL素子の劣化を抑えることにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のある態様は、有機EL素子に関する。この有機EL素子は、キャリア輸送層と、発光層と、キャリア層と発光層の間に形成された混合層とを備え、混合層の組成が、キャリア輸送層側から発光層側へ移るに従ってキャリア輸送層の組成から発光層の組成へ漸次的に変化している。また、混合層の厚さが、好ましくは2nm以上、より好ましくは20nm以上であってよい。また、混合層は、混合層の深さ方向の距離をD、混合層中の発光層に含まれる物質の濃度をYとしたとき、濃度Yの常用対数 $\log_{10} Y$ が距離Dに比例する領域を有してもよい。ここで、発光層に含まれる物質の少なくとも一つが、上記の濃度Yと距離Dの関係を示せばよい。また、発光層のホストがキレート金属錯体であれば、そのキレート金属錯体に含まれる金属イオンの濃度を上記濃度Yとしてもよい。また、キャリア輸送層は電子輸送層であってもよいし、またホール輸送層であってもよい。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本実施の形態では、従来ホール輸送層と発光層の間にそれらの組成が漸次的に変化する混合層を設ける。同様に、発光層と電子輸送層の間に混合層を設ける。これにより、従来、ホール輸送層と発光層の間、および発光層と電子輸送層の間に生じ、有機EL

素子の劣化の原因の一つとなっていた界面を除く。また、本実施の形態では、有機EL素子の形成に、真空着色法を用いる。

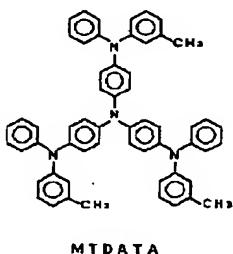
【0011】図3は、上述の二つの混合層を含む有機EL素子の断面構造を模式的に示している。ガラス基板10上に、ホール注入電極12、ホール輸送層16、第一混合層20、発光層22、第二混合層26、および電子輸送層28がこの順で積層されている。

【0012】ホール注入電極12の材料として、インジウム酸化スズ(ITO)や酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)、酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)などを例示できる。

【0013】また、ホール輸送層16の材料として、N,N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ジフェニルベンジン(N,N'-Di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine:NPB)や下記化学式(2)に示す4,4',4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine:MTDATA)や、下記化学式(3)に示すN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(N,N'-diphenyl-N,N'-di(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine:TPD)などを例示できる。

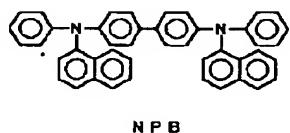
【0014】

【化1】



【0015】

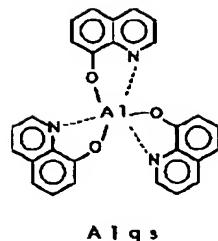
【化2】



【0016】発光層22のホストとして、アルミニノリン錯体(AIq3)やビス(ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体(BeBq2)を例示できる。

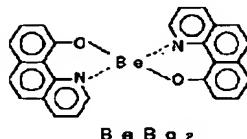
【0017】

【化3】



【0018】

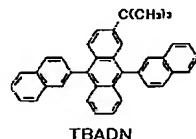
【化4】



【0019】一般に、キレート金属錯体を発光層の材料として形成される有機EL素子は、短い波長の色、つまり青色の発光に課題があり、そのため青色の発光層の材料には、特開2002-25770号公報に開示されているtert-ブチル置換ジナフチルアントラセン(TBANDN)のようなアセトンおよびその誘導体、またジスチルベンゼンおよびその誘導体などが用いられる。

【0020】

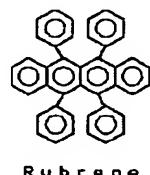
【化5】



【0021】また、発光層22は、上述のキレート金属錯体や縮合多環芳香族をホストとしてルブレンやキナクリドン(Quinacridone)およびその誘導体などのドーパントをドープさせることで所望の発光特性が得られる。また、電子輸送層28の材料として、AIq3やBeBq2を例示できる。また、電子注入電極32の材料として、Liを微量に含むアルミニウム合金(AILi)やマグネシウムインジウム合金(MgIn)、マグネシウム銀合金(MgAg)などが例示できる。さらに電子注入電極32として、有機層に接する側にフッ化リチウムの層とその上にアルミニウムによる層が形成される2層構造の電極も例示できる。

【0022】

【化6】



【0023】第一混合層20において、ホール輸送層1

6との境界付近ではホール輸送層16と同等の組成を示し、発光層22に近づくに従い発光層22の組成へ漸次変化する。例えば、ホール輸送層16の材料として、NPBが使用され、また発光層22の材料として、ホストとしてAlq3、ドーパントとしてルブレンが使用されていると仮定する。この場合、ホール輸送層16付近ではNPBが100%に近い割合で含まれ、発光層22に近づくにつれ徐々にAlq3とルブレンの割合が増加し、発光層22付近ではAlq3およびルブレンでほぼ100%となる。以上のことから、第一混合層20とホール輸送層16、および第一混合層20と発光層22の境界として明確な区切りはない。つまり、明確な界面は存在しない。

【0024】第一混合層20の形成のために、ホール輸送層16を形成後、その上に高い蒸着速度で発光層22の材料が蒸着される。つまり、発光層22の材料として蒸発している分子の運動エネルギーを大きくし、蒸着の際にその分子の一部をホール輸送層16へ貫入させる。貫入する分子の数を制御することで混合層の厚さを制御する。

【0025】真空蒸着法では、各層を形成する材料は蒸発源と呼ばれる容器において真空中で加熱され蒸発する。蒸発した材料は、基板上で凝集し薄膜を形成する。このとき、容器を加熱する温度を高めることで、材料の蒸発温度を上げることができる。その結果、蒸発している材料の運動エネルギーが大きくなり基板上への材料の蒸着速度が上昇するとともに、蒸着面への材料の貫入が大きくなる。

【0026】図4は、各層の材料を蒸着させる際の、基板及び蒸着源の位置関係を模式的に表している。ガラス基板10の下方に離間して、蒸着源60が配置される。蒸着源60は固定されてもよいが、これら蒸着源60が左右に移動することでガラス基板10に材料が均等に蒸着する。また、材料の蒸着の際にマスク50を配することで、選択的に材料が蒸着される。

【0027】貫入する分子の数を制御する因子として、上述の蒸発源における材料の蒸発温度の他に、例えば基板と蒸着源との距離、基板の温度などがあげられる。また、蒸着源が移動することで基板上に均等に薄膜を形成する構成であれば、蒸着源の移動速度も制御の因子とする。

【0028】また、電子輸送層28の材料として、Alq3やBenzeneなどのキレート金属錯体などが例示できる。発光層22と電子輸送層28の間に形成される第二混合層26の形成も第一混合層20の形成と同様である。つまり、発光層22が形成された後、高い蒸着速度で電子輸送層28が形成されることで、電子輸送層28の材料が発光層に貫入し、第二混合層26が形成される。

【0029】従来、ホール輸送層16の厚さは30~2

00nm、発光層22および電子輸送層28の厚さは20~60nmであった。本実施の形態では、第一混合層20および第二混合層26の領域としてそれぞれ2~20nmの厚さが形成される。

【0030】このように、第一混合層20および第二混合層26を形成することで、従来界面に局所的に分布する傾向がみられた水分子や酸素分子が平均的に分布すると想定され、有機EL素子の劣化を低減できる。

【0031】ところで、有機EL素子の製造において、一般に、各層は異なる形成室で形成される。各層が形成される基板が形成室を移動する際に、各層間に界面が発生し、その界面が劣化の原因となっていた。蒸着速度を高く設定した場合、成膜時に蒸着する材料が貫入および拡散することで混合層が形成され、結果的に明確な界面が消失される。その結果、界面に起因する有機EL素子の劣化が抑制される。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例をもとに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されない。

【0033】(実施例1) 実施例1では、2種類の蒸着レートで有機EL素子を形成し、有機EL素子の輝度の経時変化を確認した。その際、有機EL素子は、真空蒸着法により形成された。形成室の真空度は、10<sup>-4</sup>~10<sup>-5</sup>Paであった。以下、実施例2および3においても真空度は同値であった。比較基準となる有機EL素子の積層構造は、発光層にAlq3を使用し、電子輸送層の機能も持たせる構成にした。従って、ホール輸送層と発光層の間にのみ混合層が形成されている。ホール輸送層として、NPBが150nmの厚さで積層された。発光層としてAlq3が蒸着速度3nm/sで75nm積層された。

【0034】このときホール輸送層と発光層の間に形成された混合層の厚さは95nmであった。蒸発源におけるAlq3の温度は320°Cで基板の温度が50°Cであった。一方、従来の構成、つまり混合層を持たない構成の有機EL素子では、Alq3の蒸着速度は0.3nm/sであり、蒸発源におけるAlq3の温度は270°Cで、基板の温度は30°Cであった。

【0035】図5は、混合層を持つ有機EL素子と混合層を持たない有機EL素子の輝度の経時変化を調べた結果を示している。初期輝度は800cd/m<sup>2</sup>であり、輝度が500cd/m<sup>2</sup>に低下するまで、混合層のない有機EL素子は、約75時間、混合層のある有機EL素子は約200時間必要であった。つまり、混合層を持つ有機EL素子の劣化が少ないと分かる。ここで有機EL素子に印加した電圧は7.5Vであった。

【0036】図6は、輝度800cd/m<sup>2</sup>で発光させるに必要とする電圧の経時変化を示している。初期電圧は7.5Vであった。混合層を持たない有機EL素子

は、約30時間経過した段階で、10Vの電圧が必要となり、一方、混合層を持つ有機EL素子は130時間経過した段階で、必要な電圧は約8Vであり、混合層を持たない有機EL素子と比較し大きな改善が見られた。これは、混合層を持たない有機EL素子は、ホール輸送層と発光層との間に形成される界面で劣化が進み、有機EL素子の抵抗成分が大きくなつたためと考えられる。

【0037】(実施例2) 実施例2では、5種類の蒸着レートで発光層を形成した際の、有機EL素子の輝度の経時変化を比較した。有機EL素子の積層構造は、ホール注入電極としてITOが、ホール輸送層としてNPBが150nm、発光層としてAlq3が75nm、電子注入電極としてAlが形成された。NPBの蒸着レートは0.32nm/sであった。また、ホール注入電極とホール輸送層の間にはフッ化炭素の層が、また発光層と電子注入電極の間には、フッ化リチウムの層が設けられた。発光層であるAlq3の蒸着レートは、1.5、2.25、4.5、9.0、13.5nm/sの5種類であった。

【0038】図7は、上記5種類の蒸着レートの違いによる有機EL素子の輝度の経時変化を示している。蒸着レートが大きくなるにしたがって、輝度の半減期までの期間が長くなっているのが確認できる。特に、蒸着レートを1.5nm/sから2.25nm/sへ変えた際に、輝度の半減期に大きな改善が見られる。

【0039】(実施例3) 実施例3では、ガラス基板上にNPB、Alq3およびNPBをこの順で3層に積層したモデル構造を形成し、混合層の組成変化を確認した。図8は、上述のモデル構造における組成の元素濃度分布を示している。図8(a)は、蒸着レートが0.4nm/sの低速レートで有機層が蒸着された構造と、蒸着レートが4nm/sの高速レートで有機層が蒸着された構造におけるアルミニウムイオン(III)の存在個数を示した図である。図8(b)は、そのモデル構造を模式的に示した図である。

【0040】ここで、NPBの層の膜厚は100nmであり、Alq3の層の膜厚は80nmである。ただし、これら厚さは蒸着レートと蒸着時間から計算されたものであり、実際には混合層が存在しており、それら層の境界は明確には存在しない。図8(b)でAlq3の層とNPBの層の間に界面Aおよび界面Bを示しているが、これは理解を容易にするために便宜的に示している。

【0041】実際の有機EL素子の形成においては、NPBからなるホール輸送層上にAlq3を含む発光層を形成するので、界面A付近に関する組成が本発明を反映している。ただし、参考までにAlq3からなる層の上にNPBからなる層を形成している界面B付近の組成も記している。

【0042】界面A付近では、Alq3が蒸着レート0.4nm/sで形成された場合、混合層は62nmであ

った。一方、Alq3が蒸着レート4nm/sで形成された場合、混合層は105nmであった。また、界面B付近の混合層は、低速の蒸着レートのとき、21nmであり、高速の蒸着レートの場合43nmであった。ここで、アルミニウムイオン(III)の存在個数は2次イオン質量分析法(SIMS)により求めた。

【0043】図8(a)において、界面A付近に形成されている混合層は、高速の蒸着レートで形成された場合、深さ200~260nm付近において、また低速の蒸着レートで形成された場合、深さ180~240nm付近において、直線近似が可能な領域が存在している。いま、アルミニウムイオン(III)の存在個数Y、有機層の最上部からの深さ方向への距離をD[nm]、比例定数をM[nm^-1]とすると、それら領域におけるアルミニウムイオン(III)の存在個数Yと混合層の距離Dの関係は、近似式 $\log_{10}Y = M \times D + B$ で表すことができる。ただし、Bは混合層が形成される位置により定義される定数である。

【0044】高速の蒸着レートで混合層が形成された場合、アルミニウムイオン(III)の存在個数Yと距離Dの関係は、略 $\log_{10}Y = -0.03 \times D + \log_{10}(3 \times 10^9)$ の近似式で表される。一方、低速の蒸着レートで形成された場合、アルミニウムイオン(III)の存在個数Yと距離Dの関係は、略 $\log_{10}Y = -0.048 \times D + \log_{10}(8 \times 10^{11})$ の近似式で表される。

【0045】比例定数Mは、高速の蒸着レートで混合層が形成された場合、-0.03であり、低速の蒸着レートで混合層が形成された場合、-0.048であった。比例定数Mの値が大きいほど、つまり、図8(a)のようにグラフ表示した場合、近似直線の傾きが緩やかなほど混合層の領域が大きくなり、明確な界面が消失する。

【0046】図8(a)に示すように、低速の蒸着レートでAlq3を蒸着させたときも混合層は形成されたが、高速の蒸着レートでAlq3を蒸着させたときは、低速の蒸着レートでAlq3を蒸着させた場合の約2倍の厚さの混合層が形成され、明確な界面が消失している。実施例1と実施例3では、蒸着レートが若干異なるが、実施例1においても実施例3で示した組成分布を示していると想定できる。このことから、混合層を厚くするにしたがい、経時変化による輝度の低下を低減できると想定できる。

【0047】以上、本実施の形態によれば、ホール輸送層と発光層の間に混合層を形成することで、従来ホール輸送層と発光層の間に形成された明確な界面をなくすことができ、有機EL素子の劣化を抑えることができた。これは、従来界面に局的に存在することで劣化の原因となっていた水分子や酸素分子をホール輸送層と発光層の両層に均一に存在させることができたためと想定できる。

## 【0048】

【発明の効果】本発明によれば、キャリア輸送層と発光層との間に暫時に組成が変化する混合層を形成することで、従来キャリア輸送層と発光層との間に生じた明確な界面をなくすことができ、その界面に起因する有機EL素子の劣化をなくすことができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 アクティブマトリックス型有機EL表示装置の平面図であり、特に赤、緑、および青色の3画素の領域を示した図である。

【図2】 従来技術の、有機EL素子の構造を模式的に示した断面図である。

【図3】 本実施の形態に係る、ホール輸送層と発光層、および発光層と電子輸送層との間に混合層を備える有機EL素子の断面構造を示した図である。

【図4】 真空蒸着法により有機EL素子を形成する際

の、基板と蒸着源の配置を模式的に示した図である。

【図5】 従来例の構造と、実施例の構造の有機EL素子の輝度の経時変化を示した図である。

【図6】 従来例の構造と、実施例の構造の有機EL素子の一定輝度の維持する際に印加する電圧の経時変化を示した図である。

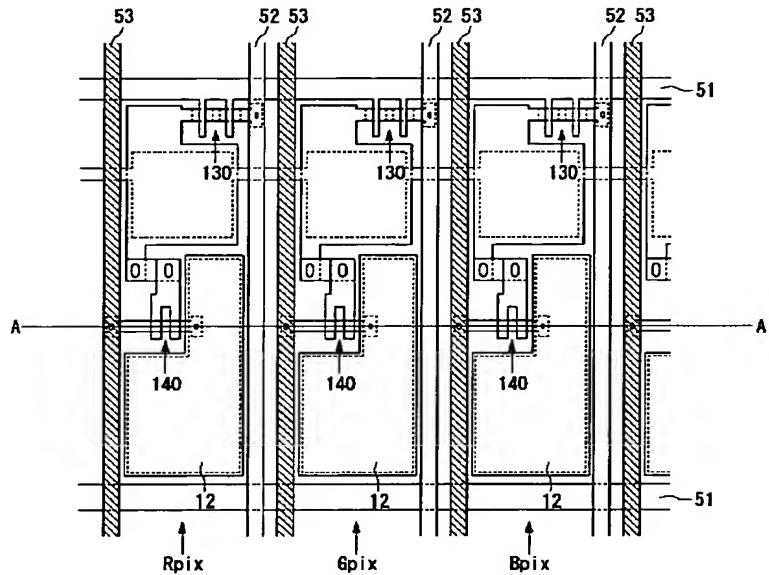
【図7】 発光層を4種類の蒸着レートで形成した有機EL素子の輝度の経時変化を示した図である。

【図8】 (a) は二通りの蒸着レートでAl a3とNPBの混合層のモデル構造を形成した際のアルミニウムイオン(III)の検出強度を示した図であり、(b) はモデル構造の断面図を模式的に示した図である。

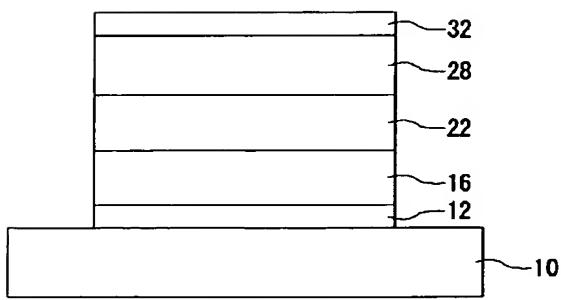
## 【符号の説明】

10 ガラス基板、12 ホール注入電極、16 ホール輸送層、20 第一混合層、22 発光層、  
26 第二混合層、28 電子輸送層。

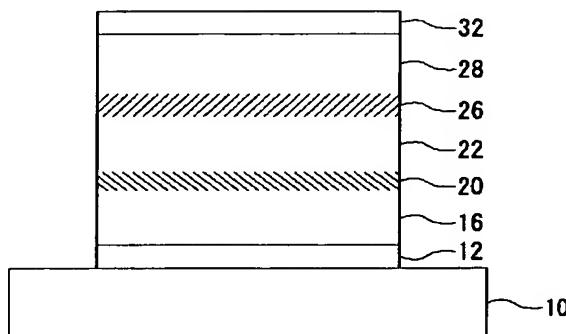
【図1】



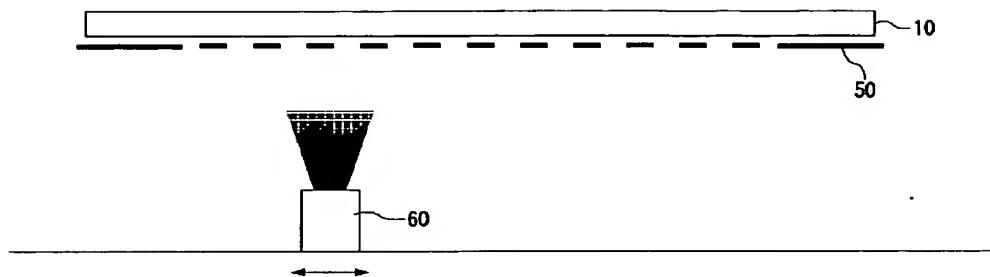
【図2】



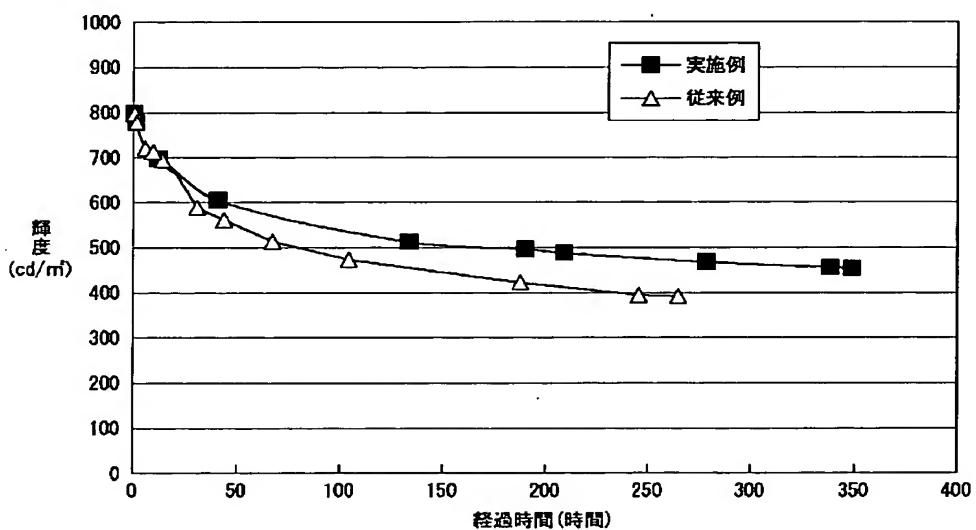
【図3】



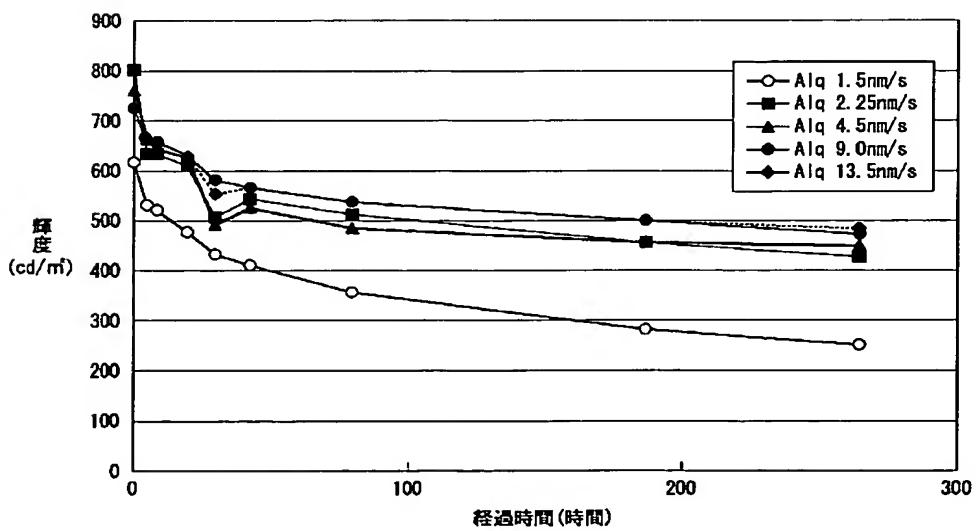
【図4】



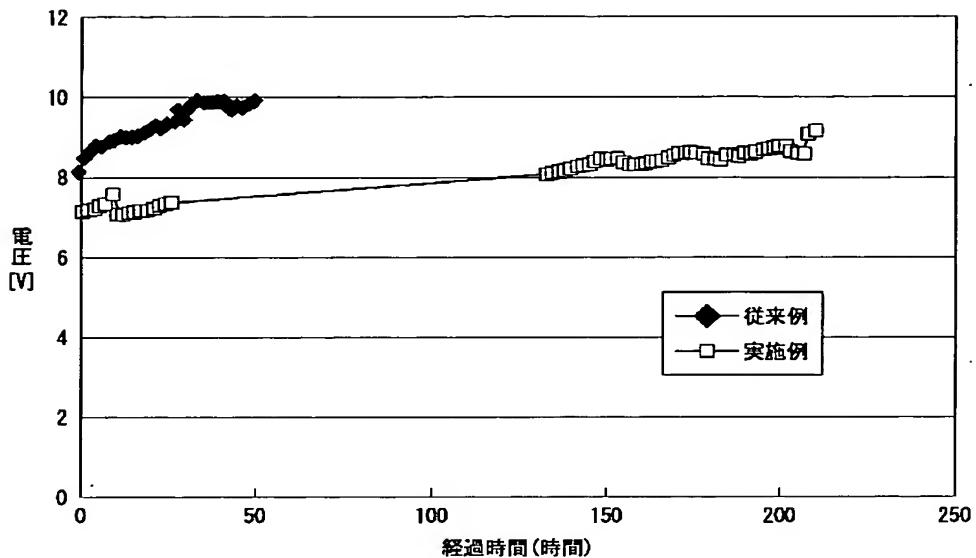
【図5】



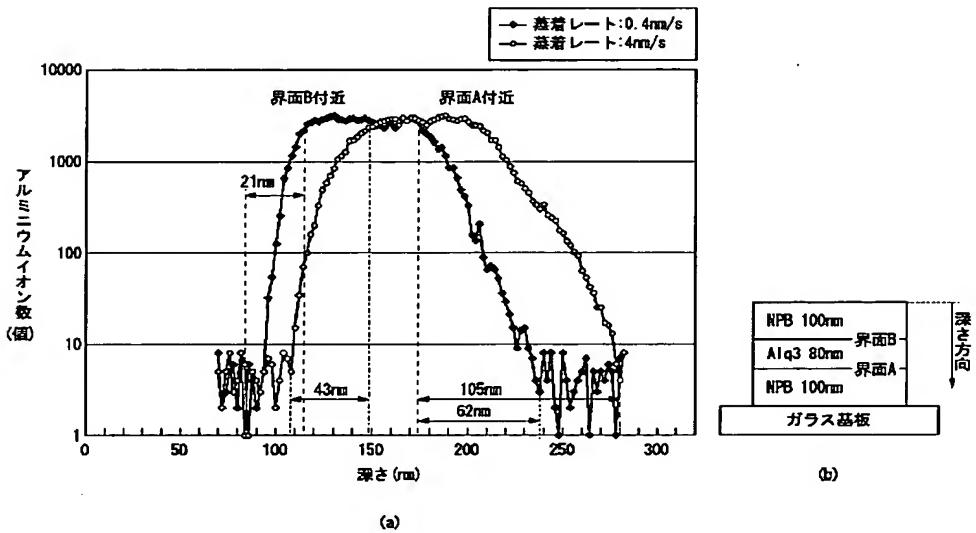
【図7】



【図6】



【図8】



(a)

(b)

フロントページの続き

(72) 発明者 中井 正也  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB11 AB12 AB13 CB04 DB03  
 FA01